ÜBER DIE

PHENYLTOLYLESSIGSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

WELCHE

UNTER ZUSTIMMUNG DER HOCHLÖBL. PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT ZU MARBURG

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTOR-WÜRDE

EINREICHT

HUGO THANISCH

AUS BERNCASTEL A. D. MOSEL.

MARBURG.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI (R. FRIEDRICH).

1877.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554412_0149

Nachfolgende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Marburg zu Anfang des Sommer-Semesters 1876 begonnen und im Winter-Semester 1876/77 vollendet. Ich fühle mich gedrungen, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Th. Zincke

für die Rathschläge, die er mir bei dieser Arbeit gegeben und für das rege Interesse, welches er an derselben genommen, meinen Dank auszusprechen.

Hugo Thanisch.

Die Methoden zur Synthese organischer Verbindungen, insbesondere derjenigen, in welchen zwei oder mehrere Benzolreste durch Seitenketten in Verbindung stehen, haben durch zwei in neuerer Zeit bekannt gewordene Darstellungsweisen eine erhebliche Bereicherung erfahren. Dieselben rühren her von Zincke und von Baeyer und suchen ihr Ziel auf gänzlich verschiedenen Wegen zu erreichen.

Die Baeyer'sche*) Methode ist im wesentlichen folgende: Man fügt zu einem Gemisch von Aldehyden der Fettreihe und aromatischen Kohlenwasserstoffen conc. Schwefelsäure; es wird alsdann unter Austritt von Wasser der Aldehydsauerstoff durch zwei Kohlenwasserstoffgruppen ersetzt. Die Reaction wird ohne Frage durch die wasserentziehende Kraft der Schwefelsäure vermittelt und kann durch folgende Gleichung versinnlicht werden;

$$CH_2O + 2C_6H_6 = CH_2 \begin{matrix} -C_6H_5 \\ -C_6H_5 \end{matrix} + H_2O,$$

Formaldehyd Benzol Diphenylmethan

wobei zu bemerken ist, dass der Methylaldehyd in der Form von Methylal oder von essigsaurem Methylenaether angewandt

---

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft V., S. 25, 280, 1094. VI. S. 220.

wird. So erhielt Baeyer bei Einwirkung von essigsaurem Methylen auf Mesitylen den Kohlenwasserstoff Dimesitylmethan.

$$CH_2(O.C_2H_3O)_2 + 2C_6H_3(CH_3)_3 = CH_2\begin{matrix}-C_6H_2(CH_3)_3\\-C_6H_2(CH)_3\end{matrix} + 2C_2H_4O_2$$

Besonders leicht geht die Reaction mit Substitutionsderivaten des Aethylaldehyds vor sich; es werden hierbei natürlich substituirte Kohlenwasserstoffe erhalten:

$$2C_6H_6 + COH.CCl_3 = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}-CH.CCl_3 + H_2O;$$

Benzol Trichloraldehyd

die entstandene Verbindung ist dreifach substituirtes Diphenylaethan, welcher Kohlenwasserstoff durch Behandeln des Reactionsproductes mit Natriumamalgam leicht rein erhalten werden kann.

Nicht immer verläuft jedoch die Reaction in der oben angedeuteten einfachen Weise, so dass nur je zwei Molecüle des betreffenden Kohlenwasserstoffs und ein Molecül des Aldehyds zur Verwendung gelangen. Als nämlich Baeyer die Einwirkung von Formaldehyd auf Benzol näherem Studium unterzog, erhielt er zwar als Hauptproduct Diphenylmethan; in nicht unbeträchtlichen Mengen waren jedoch noch weitere Kohlenwasserstoffe gebildet worden, die der genannte Chemiker als identisch mit dem, von Zincke einige Zeit vorher entdeckten, Dibenzylbenzol erkannte.

Die Bildung desselben hatte nach der Gleichung stattgefunden:

$$3C_6H_6 + 2CH_2O = C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-C_6H_5$$

Benzol Formaldehyd Dibenzylbenzol

Das Prinzip der Zincke'schen Synthese ist ein wesentlich anderes und kurz das folgende: Werden aromatische Haloidverbindungen, mit dem Halogenatom in der Seitenkette, und

Benzolkohlenwasserstoffe, welche direkt nicht in Wechselwirkung treten, bei Gegenwart von fein vertheiltem Zink erhitzt, so findet unter Abspaltung von Halogenwasserstoff eine Zusammenlagerung der Molecüle zu neuen Atomcomplexen statt. Als einfachster Ausdruck der Reaction kann das folgende Schema dienen:

$$C_6H_5CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5 - CH_2 - C_6H_5 + HCl$$
Benzylchlorid Benzol Dibenzylbenzol

Indem Zincke*) seine Methode zunächst auf Benzylchlorid und Benzol, Toluol, Xylol und Cymol anwandte, gelangte er zu einer neuen Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe, deren Anfangsglieder von ihm isolirt und mit ihren Derivaten genau studirt worden sind. Das Studium der Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzol lehrte den genannten Forscher, dass die Reaction neben der durch obige Gleichung ausgedrückten, in complicirterer Weise verläuft. Als Hauptproduct trat freilich Benzylbenzol auf: $C_6H_5 - CH_2 - C_6H_5$, welcher Kohlenwasserstoff bei der Oxydation Benzophenon: $C_6H_5 - CO - C_6H_5$ lieferte. Aus den höher siedenden Producten war indessen Zincke im Stande, noch 2 weitere Kohlenwasserstoffe zu isoliren von der empirischen Zusammensetzung $C_{20}H_{18}$. Die Bildung derselben erklärt sich durch zweimaligen Eintritt von $C_6H_5CH_2$ in den Benzolrest nach dem Schema:

$$2C_6H_5CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4 - CH_2 - C_6H_5 + 2HCl.$$
Benzylchlorid Benzol Dibenzylbenzol

Das zweite Glied in der Reihe ist das Benzyltoluol: $C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4CH_3$. Auch dieser Kohlenwasserstoff wurde in zwei

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, IV. S. 298, 509. VI. S. 119.
Ann. Chem. Pharm. 151. S. 367.
161. S. 93.

Modificationen gebildet. Bei der Oxydation lieferte er Ortho- und Para-Phenyltolylketon, $C_6H_5 - CO - C_6H_4CH_3$, die durch weitere Oxydirung der Gruppe CH_3 in die Carboxylgruppe Benzoylbenzoësäure: $C_6H_5 - CO - C_6H_4COOH$ ergaben.

Ein Versuch mit Hülfe der neuen Methode eine vortheilhafte Darstellung von aromatischen Ketonen zu ermöglichen, überzeugte Zincke*), dass bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzol und Toluol für diese Kohlenwasserstoffe eine günstige Ausbeute nicht erzielt werde.

Von besserem Erfolge waren die Versuche von Grucarevic und Merz**) begleitet, als sie nach derselben Methode auf Benzoylchlorid Naphtalin einwirken liessen. Auch bei Ersetzung des Benzoylchlorids durch α und β Chlornaphtoyl wurden gleich günstige Resultate erzielt.

Nach den erwähnten Versuchen kann als feststehend angenommen werden, dass die Synthese in allen den Fällen der Anwendung fähig ist, wo das durch aromatische Reste zu vertretende Halogenatom in der Seitenkette sich befindet. In allen diesen Fällen stand zwar das Halogenatom am Ende der Seitenkette, an besonders leicht angreifbarer Stelle.

Dass jedoch auch unter solchen Verhältnissen die Synthese treffliche Dienste leiste, wo es sich um Eliminirung complicirter gebundener Halogenatome handelte, bewies Zincke später, indem er in Gemeinschaft mit Symons eine Synthese der Benzilsäure vollführte***), welche die endliche Entscheidung der viel discutirten Streitfrage über die Structur der verschiedenen Derivate des Hydrobenzoïns erheblich näher rückte. Die erwähnten Forscher gelangten nämlich zu dieser Säure durch entsprechende Behandlung der Diphenylessigsäure, deren Synthese sie durch Erhitzen von

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, VI. S. 137.
**) Ebendaselbst VI. S. 1238.
***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, VI. 139.

Phenylbromessigsäure und Benzol bei Gegenwart von fein vertheiltem Zink ermöglicht hatten.

Eine vollkommen genügende Erklärung der bei der Zincke'schen Synthese statthabenden Vorgänge kann nach den bisherigen Erfahrungen noch keineswegs gegeben werden. Gestützt auf die Beobachtung, welche Zincke gelegentlich einer Darstellung von Diphenylmethan, die W. Doer unter seiner Leitung ausführte, machte*), »dass nämlich das Zink nach eingeleiteter Reaction ohne Schaden für den weiteren Verlauf derselben aus der Flüssigkeit entfernt werden könne,« glaubt der Entdecker annehmen zu sollen, dass die Reaction mit einer Halogenentziehung beginne und der durch diese Wegnahme gestörte Gleichgewichtszustand einiger Molecüle sich den übrigen mittheile und so eine Reaction einleitet, bei welcher das zugesetzte Metall keine Rolle mehr spielt. Mit dieser Annahme stehen die Beobachtungen von Grucarevic und Merz vollkommen in Einklang. Sie fanden nämlich gelegentlich ihrer Darstellung von arom. Ketonen**), dass die anzuwendende Menge des Zinks durchaus nicht gleichgültig für die Qualität und Quantität des Reactionsproduktes sei. Stets wurde die Ausbeute durch Zusatz grösserer Mengen des Metalls erheblich geschädigt.

Um nun durch eine weitere Anwendung dieser Methode auf die stattfindenden Vorgänge etwas mehr Licht zu werfen, und ferner die von Zincke***) in Aussicht gestellte Untersuchung der aus Toluol und Phenylbromessigsäure enstehenden Säuren zu verwirklichen, habe ich auf Anregen und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Zincke mich mit dem eingehenderen Studium der bei dieser Reaction auftretenden Producte befasst.

---

*) Annalen Chem. Pharm. 171. S. 117.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. VI. 1238.

***) Ebendaselbst VI. 139.

Es konnte bei dieser Reaction, nach Analogie der Bildung der Diphenylessigsäure, als Hauptprodukt eine Säure von folgender Constitution erwartet werden:

$$\begin{matrix} C_6H_4\,CH_3— \\ C_6H_5— \end{matrix} CH.COOH,$$

die demgemäss aufzufassen war als Phenylessigsäure, in welche einmal der Rest des Toluols eingetreten ist oder als Toluol, das den Phenylessigsäurerest einmal aufgenommen hat.

Diese Säure ist ein Biderivat, nach der Theorie also in drei Modificationen möglich. Wenn nun auch ein gleichzeitiges Auftreten aller dieser drei isomeren Säuren nicht wol erwartet werden konnte, so war doch auf Grund vieler Analogien eine Bildung von zwei, durch die relative Stellung der in ihnen enthaltenen Atomgruppen, verschiedenen Säuren sehr wahrscheinlich. Bekanntlich bilden sich bei der Darstellung organischer Verbindungen häufig Körper, welche dieselbe procentische Zusammensetzung oder empirische Formel besitzen, trotzdem aber gänzlich verschiedenes physikalisches und chemisches Verhalten zeigen; eine Erscheinung, die unter dem Begriffe der Isomerie zusammengefasst wird und durch die herrschende Theorie befriedigende Erklärung findet. So entstehen bei der trocknen Destillation der Steinkohlen stets zwei Xylole und zwei Trimethylbenzole. Für unsern Fall verdient besondere Berücksichtigung die Thatsache, dass bei Anwendung der Zincke'schen Synthese zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen, sofern die Constitution der auftretenden Körper solches gestattete, dieselben stets in zwei Modificationen erhalten wurden. Wie bereits erwähnt erhielt Zincke zwei isomere Dibenzylbenzole, deren Bildung auch Baeyer bei Einwirkung von Formaldehyd auf Benzol constatirte. Ebenso ist das aus Toluol und Benzylchlorid dargestellte Benzyltoluol fast immer ein Gemenge zweier isomerer Kohlenwasserstoffe*).

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, VI., 906.

Nach Analogie dieser Vorgänge konnte bei einer Anwendung der Methode, in Folge deren ein Biderivat gebildet werden musste, das Auftreten zweier isomerer Säuren mit ziemlicher Sicherheit erwartet werden.

Besonderes Interesse schienen mir die bei der Oxydation dieser Körper auftretenden Producte zu verdienen. Dieselben konnten nach den Oxydationsgesetzen organischer Verbindungen sehr wol vorausgesehen werden. Die vielfachen Oxydationen, denen man bisher Kohlenwasserstoffe unterworfen hat, führten zu dem übereinstimmenden Resultate, dass in organischen Verbindungen der Angriff des Sauerstoffs stets an dem Kohlenstoffatom zuerst stattfindet, an welches die relativ geringste Anzahl von Wasserstoffatomen angelagert ist. Benzylbenzol lieferte nach dieser Regel Benzophenon; Benzyltoluol wurde zu Phenyltolylketon oxydirt gemäss den Gleichungen:

$$C_6H_5 - CH_2 - C_6H_5 + 2O = C_6H_5 - CO - C_6H_5 + H_2O.$$
$$C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4CH_3 + 2O = C_6H_5 - CO - C_6H_4CH_3 + H_2O.$$

In zweiter Linie wird dann die Seitenkette CH_3 in die Carboxylgruppe übergeführt; so giebt Phenyltolylketon Benzoylbenzoësäure.

Weiterhin bleibt den Beobachtungen von Popoff u. Zincke*) zufolge immer das mit dem Benzolkern verkettete Kohlenstoffatom der Fettgruppe mit dem Kern im Zusammenhange, während der Rest der Fettgruppe sich abspaltet und selbständig oxydirt wird. In Uebereinstimmung mit diesen Erfahrungen erhielten Symons u. Zincke, als sie die Diphenylessigsäure dem Oxydationsprocesse unterwarfen, Benzophon:

$$\begin{matrix} C_6H_5 - \\ C_6H_5 - \end{matrix} CH.COOH + 2O = \begin{matrix} C_6H_5 - \\ C_6H_5 - \end{matrix} CO + CO_2 + H_2O.$$

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, VI. 906.

Nach diesen Gesetzmässigkeiten musste also bei der Phenyltolylessigsäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH.COOH \\ | \\ C_6H_4CH_3, \end{array}$$

die Oxydation bei der Gruppe CH.COOH beginnen, indem CH in Carbonyl übergeführt, COOH abgespalten und zu CO_2 und Wasser oxydirt wurde. Dem entstandenen Körper würde folgende Structur zukommen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_4CH_3, \end{array}$$

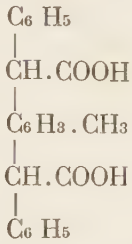
das ist Phenyltolylketon. Bei längerer Einwirkung der Chromsäuremischung musste dann die Gruppe CH_3 in COOH übergeführt werden und eine Säure folgender Zusammensetzung resultiren:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_4COOH, \end{array}$$

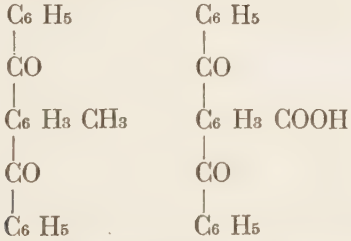
eine Benzoylbenzoësäure. Durch Vergleichung derselben mit den von Zincke bei der Oxydation des Benzyltotuols erhaltenen, gut charakterisirten Ortho- und Para-Benzoylbenzoësäuren konnte die Indentität mit einer derselben leicht festgestellt werden. Den theoretisch interessantesten Fall vorausgesetzt, dass eine der gebildeten Phenyltolylessigsäuren der Metareihe angehörte, so war die Auffindung eines Weges zur Darstellung der dritten theoretisch möglichen Benzoylbenzoësaure, wonach im hiesigen

Laboratorium schon lange vergeblich gesucht worden war*), endlich gelungen.

Bei der Untersuchung des Reactionsproductes musste ferner auf eine Dicarbonsäure Bedacht genommen werden, deren Bildung durch zweimaligen Eintritt eines Phenylessigsäurerestes in das Molecül des Toluols stattgefunden hätte. Diese Säure hätte folgende Constitution besessen:



Sie hätte vorzugsweise Interesse beansprucht durch ihre Oxydationsproducte. Als solche mussten, eine mögliche Spaltung des Molecüls nicht vorausgesetzt, auftreten ein Keton und eine Säure von folgender Gestalt:



In wie weit nun die erhaltenen Resultate den gemachten Voraussetzungen entsprachen, sowie über den ganzen Gang der Untersuchung, werde ich zunächst in kurzen Worten berichten, um dann zur ausführlicheren Darlegung meiner Untersuchungen überzugehen.

*) Klippert, Doctordissertation, Freiburg 1876.

In dem Reactionsproducte, das, je nach den Bedingungen, unter welchen die Einwirkung vor sich ging, eine mehr oder minder dunkel gefärbte, harzige, bis schön durchsichtige, oelförmige Masse darstellt, sind in der That zwei Säuren zu unterscheiden, von denen die eine nicht fest erhalten und isolirt werden konnte, während der Hauptmenge nach eine gut krystallisirende Säure gebildet wurde, welche als Phenyltolylessigsäure aufzufassen ist, entstanden durch einmaligen Eintritt des Toluols in die Phenylessigsäure. Sie wurde denn auch einer eingehenderen Untersuchung unterworfen und sind zu diesem Zwecke verschiedene Salze, einige Aether und das Amid derselben dargestellt und näher geprüft worden.

Die Phenyltolylessigsäure gehört der Para-Reihe an, wie die Oxydationsversuche erwiesen haben, indem bei denselben Paraphenyltolylketon und Parabenzoylbenzoesäure erhalten wurden, die als gut charakterisirte Verbindungen mit Schärfe nachgewiesen werden konnten.

Bei der trocknen Destillation mit Kalk trat als zugehöriger Kohlenwasserstoff das inzwischen durch Thörner*) in reinem Zustande bekannt gewordene Para-Benzyltoluol auf.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigen die Salze gegen Kohlensäure. Wird in die wässerige Lösung derselben Kohlendioxyd eingeleitet, so erfolgt alsbald eine Ausscheidung, die sich bei der Untersuchung aus Säure und Salz bestehend erweist und als ein schwer lösliches saures Salz anzusehen ist. Genauer sind diese Verhältnisse bei dem Barium-Salze untersucht worden.

Nachdem ich somit den Gang meiner Untersuchungen angedeutet, wende ich mich zur ausführlicheren Mittheilung derselben.

---

*) Thörner, Doctor-Dissertation, Göttingen 1877.

Darstellung der Phenylbromessigsäure.

Als Ausgangspunkt zur Darstellung der grösseren Mengen Bromphenylessigsäure, deren ich zu dieser Arbeit bedurfte, diente mir das Benzylchlorid. Dasselbe wurde durch Kochen mit Cyankalium in das Cyanid übergeführt und aus diesem durch Verseifen die Alphatoluylsäure gewonnen, die dann schliesslich bei Einwirkung von Brom in höherer Temperatur die gewünschte Bromphenylessigsäure liefert. Da eine vortheilhafte Ausbeute wesentlich von dem Einhalten gewisser Bedingungen abhängig ist, so wird es nicht überflüssig sein, die Methoden, deren ich mich bediente, und die Mengenverhältnisse, mit denen ich arbeitete, kurz zu erwähnen.

In die Dämpfe von Toluol, das in einer schwach aufwärts gerichteten Retorte in der Menge von 1500 gr. zum Sieden erhitzt war, wurde trockenes Chlorgas geleitet. Nach 5 bis 6 stündigem Eintheilen wird die Flüssigkeit der Destillation unterworfen, alles bis 160° übergehende in die Retorte zurückgegeben und von Neuem der Einwirkung von Chlor ausgesetzt, während die bei 160—180° übergehenden Producte aufbewahrt und der Rückstand zurückgestellt wird. Nach 3 maligem Wiederholen dieses Processes war nur wenig unangegriffenes Toluol mehr vorhanden. Die bei 160—180° übergegangenen Mengen werden nun noch einmal destillirt. Zwischen 170 und 180° geht alsdann hinreichend reines Benzylchlorid über. Die Ausbeute betrug 1450 gr. Dieselben wurden auf 3 Kolben vertheilt, mit dem gleichen Volumen Alkohol übergossen und eine, die theoretische wenig überschreitende, Menge reinen, fein pulverisirten Cyankalium's zugegeben. Nach 3 tägigem Kochen wurde das gebildete Produkt der Destillation unterworfen, die Menge des

in 4 maliger Fraction zwischen 220 — 230° übergegangenen Benzylcyanids betrug 800 gr.

Zur Verseifung bediente ich mich roher Salzsäure. Je 150 gr. des Cyanids wurden mit der fünffachen Menge Salzsäure 5 — 6 Stunden gekocht. Beim Erkalten scheidet sich weitaus der grösste Theil der Phenylessigsäure als fester, oben auf schwimmender Kuchen ab, während in der Salzsäure auskrystallisirte Blättchen derselben suspendirt sind. Die Kuchen wurden aus einer Retorte im Wasserstoffstrome destillirt und das Destillat aufgefangen, sobald ein Tropfen desselben erstarrte. Die Ausbeute an destillirter, weisser krystallinischer Säure betrug 750 gr., während durch Eindampfen der Sälzsäure-Laugen noch 170 gr. in sehr schönen, schneeweissen, glänzenden Blättchen krystallisirter Säure gewonnen wurden.

Zur Bromirung wurden je 90 — 100 gr. in eine Retorte gegeben, im Oelbade auf 150° erhitzt und durch einen Scheidetrichter die theoretische Menge Brom tropfenweise zugefügt. Nach vollendeter Einwirkung wurde die Retorte noch heiss in ein Becherglas entleert; die Masse erstarrte sehr bald, wurde von anhängenden Nebenproducten durch Pressen zwischen Fliesspapier befreit und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren erhielt ich vollständig farblose, durchsichtige Krystalle von Monobromphenylessigsäure.

Darstellung der Phenyltolylessigsäure.

Wie bei den meisten chemischen Reactionen die Bedingungen, unter welchen dieselben vorgenommen werden und die Mengenverhältnisse, welche zur Verwendung gelangen, auf die Menge und Beschaffenheit des zu erhaltenden Körpers wesentlich influiren, so ist auch bei der Synthese der Phenyltolylessigsäure ein sorgfältiges Beachten gewisser Vorsichtsmassregeln durchaus geboten. Die Methode, nach welcher ich bei derselben zu arbeiten hatte, schien mir, da die Operation offenbar ein vollkommenes Analogon der Bildung der Diphenylessigsäure ist, in dem von Symons u. Zincke für die Darstellung dieser Säure genau beschriebenen Verfahren gegeben zu sein. Nach demselben werden circa 20—30 gr. Phenylbromessigsäure in dem betreffenden Kohlenwasserstoffe auf dem Dampfbade gelöst und successive so lange Zinkstaub hinzu gegeben, als noch Einwirkung, erkenntlich an der Wasserstoffentwicklung, wahrgenommen wird. Alsdann wird der überschüssige Kohlenwasserstoff abdestillirt, das Reactionsproduct mit kohlensaurem Natron ausgekocht und die Säure gefällt.

Nach diesem Verfahren stellte ich mir denn auch eine grössere Menge des Reactionsproductes dar; es wurde als solches eine mehr oder minder dunkel gefärbte, schmierige Masse erzielt von höchst unerquicklichen Eigenschaften. In der That war eine Reindarstellung der Säure, vor allem ein Ueberführen derselben in den festen Zustand, mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft.

Zur Reinigung des Productes wurde zunächst durch Kochen mit Barythydrat das Barium-Salz dargestellt, und als sich dasselbe als nicht krystallisirbar erwies, durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäuregas in die alkoholische Lösung des Salzes der Aethyl-

aether, um durch nachheriges Verseifen desselben die Säure fest zu erhalten; ein Weg, der sich zur Reindarstellung der Diphenylessigsäure als der geeignetste erwiesen hatte. Allein, weder der Aethylaether, noch die aus ihm gewonnene Säure konnten in festem Zustande erhalten werden und ich griff desshalb wieder zum Bariumsalze, um weitere Krystallisationsversuche damit anzustellen. Zu diesem Behufe wurde die wässrige Lösung des Salzes zur Trockne verdampft und mit abs. Alkohol aufgenommen. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein braunes Harz ab; es wurde nun unter heftigem Umschütteln, wodurch ein Zusammenballen des Harzes erreicht wird, so lange Wasser zugefügt, als noch eine Trübung erfolgte. Die so gereinigte Salzlösung schied zwar ebenfalls Krystalle nicht ab, auf Zusatz von Salzsäure fiel jedoch die Säure als schwach gelb gefärbtes Oel nieder, das nach längerem Stehen zum grössten Theil krystallinisch erstarrte. Durch vorsichtige Behandlung mit Alkohol konnte das auch nach längerer Zeit nicht fest werdende Oel weggewaschen werden und man hat auf dem Filter eine schon recht befriedigend reine Säure, die durch Umkrystallisiren weiter zu reinigen ist.

Man sieht, dieser Weg war ein sehr umständlicher, zum Theil begründet in der unangenehmen Eigenschaft des Barium-Salzes, beim Eindampfen sich in zähen Häuten abzuscheiden, die ein Entweichen des Wasserdampfes sehr erschweren und stundenlanges Rühren bedingen. Ich versuchte deshalb durch Auffinden eines krystallisirbaren Salzes die Reinigung der Säure auf bequemere und rationellere Art zu erreichen. Das nächstgegebene war das Calcium-Salz, welches sich denn auch für diesen Zweck sehr brauchbar erwies. Wurde das Reactionsproduct in wässrig alkoholischer Lösung mit kohlensaurem Kalk längere Zeit gekocht, so schieden sich beim Erkalten des Filtrates gute Krystalle ab, die nach dem Zersetzen durch kohlensaures

Natron und Fällen der Lösung merkwürdigerweise sofort feste Säure lieferten.

Bei der Ueberführung des Reactionsproductes in das Calcium- und Bariumsalz blieb immer eine beträchtliche Menge desselben, eine dunkel gefärbte harzige Masse darstellend, ungelöst zurück. Dieselbe wurde, nebst dem aus der alkoh. Lösung des Bariumsalzes auf Wasserzusatz abgeschiedenen Harze, mit Sodalösung aufgenommen und zurückgestellt. Ueber die weitere Behandlung dieser Rückstände und die Natur derselben wird unten das Nöthige gesagt werden.

Immerhin war auch die Ueberführung des Reactionsproductes in das Calciumsalz mit mancherlei Unbequemlichkeiten verknüpft. Mein Bestreben ging desshalb auf eine directe Reinigung der Säure ohne weitere Ueberführung in Salze. Zu dem Zwecke wurde die alkolische Lösung des Reactionsproductes längere Zeit mit Thierkohle gekocht. Dnrch diese Behandlung erzielt man ein nahezu farbloses Filtrat, welches nach genügender Concentration Krystalle abscheidet, deren Bildung, allerdings auf Kosten der Reinheit, durch vorsichtigen Wasserzusatz beschleunigt werden kann.

In der Folge wurde auch diese Operation überflüssig. Als ich nämlich im Verlaufe der Untersuchuug weiteren Materials bedurfte, drängte sich mir die Frage auf, ob nicht durch Abänderung des Verfahrens direct ein Product zu erzielen sei, welches der unerwünschten Reinigungsoperationen entrathen liess. Nach vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen ist mir die Lösung dieser Frage in überraschend günstigem Maasse geglückt. Nach dieser endgültig festzustellenden Methode verfährt man in folgender Weise: 10—15 Grm. Phenylbromessigsäure werden in der 4—5 fachen Gewichtsmenge Toluol in der Kälte gelöst und die nöthige Menge des Zinkstaubs auf einmal zugegeben; es entsteht sofort eine heftige Wasserstoffentwicklung, die indessen bald nachlässt; man erwärmt noch

kurze Zeit bis zum vollständigen Aufhören derselben und fügt direct, ohne vorherige Verjagung des Toluols, Natronlauge hinzu, kocht einige Zeit, bis sich das unangegriffene Toluol mit den Wasserdämpfen verflüchtigt hat und filtrirt.

Auf Zusatz von Salzsäure sammelt sich die Phenyltolylessigsäure nach 12stündigem Stehen am Boden des Gefässes in fast farblosen Oeltröpfchen an. Nach dem Waschen mit Wasser werden dieselben in wenig Alkohol gelöst; in kurzer Zeit tritt alsdann eine Ausscheidung der Säure in weissen Krusten ein. Aus 10 Grm. Phenylbromessigsäure wurden nach diesem Verfahren 3 Grm. Phenyltolylessigsäure erzielt. Der Schwerpunkt dieser, so günstiges Resultat liefernden, abgeänderten Methode scheint in der Anwendung eines grossen Ueberschusses von Toluol und dem möglichst raschen Zuendeführen der Operation zu liegen. Während nach dem früheren Verfahren das Reactionsprodukt einige Stunden lang der Einwirkung höherer Temperatur ausgesetzt war, ist die oben beschriebene Darstellungsweise in höchstens 30 Minuten beendet; ein Gewinn, welcher zum Theil der Anwendung von Natronlauge zu danken ist, durch welche die gebildete Zinkverbindung der Säure viel rascher und vollständiger zersetzt wird, als durch Sodalösung.

Auch bei dieser Darstellungsweise findet sich in der Mutterlauge ein, allerdings geringer, unkrystallisirbarer Theil. Die Natur dieses oeligen Productes und die weitere Behandlung desselben wird in einem späteren Abschnitte erörtert werden.

Die Reaction selbst verläuft zweifelsohne nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5.CHBr.COOH + 2\,C_6H_5CH_3 + Zn = 2\,C_6H_5.CH.C_6H_4CH_3.COOH + Br_2Zn + H_2,$$

nach welcher auch das Auftreten von Wasserstoff ungezwungene Erklärung findet. Diese Wasserstoffentwicklung wirkt übrigens in gewissem Sinne schädlich, indem sie die Regeneration eines nicht unbeträchtlichen Theils von Phenylessigsäure bewirkt.

Gekörntes Zink vermag die Reaction eben sowol einzuleiten, als Zinkstaub.

Kupferstaub wirkt jedoch auf gänzlich andere Weise. Schon Symons u. Zincke hatten, als sie zur Synthese der Diphenylessigsäure sich dieses Metalls versuchsweise bedienten, um die schädliche Wirkung des Wasserstoffs zu eliminiren, die Beobachtung gemacht, dass bei Anwendung von Kupfer eine Säure von ganz andern Eigenschaften erhalten werde, und die Vermuthung ausgesprochen, dieselbe sei identisch mit der von Franchimont*) dargestellten Diphenylbernsteinsäure. Das Auftreten derselben fände nach den genannten Chemikern seine Erklärung in der einfach Brom entziehenden Wirkung des Kupfers in Sinne folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5 . CH\,Br . COOH + Cu = \begin{matrix} C_6H_5\,C\,H . COOH \\ | \\ C_6H_5\,C\,H . COOH \end{matrix} + Cu\,Br_2$$

Die Beobachtungen, die ich machte, als ich die Einwirkung von Kupferstaub auf eine Lösung von Phenylbromessigsäure sowol in Toluol, als auch in Benzol gelegentlich eines Nebenversuches etwas näher studirte, überzeugten mich jedoch, dass der Vorgang in Wirklichkeit ein viel complicirterer ist. Leider gestatteten mir Mangel an Zeit und Material nicht, diesen höchst interessanten Beziehungen näher zu treten.

Ich will jedoch nicht versäumen, an dieser Stelle meine hierbei gemachten Erfahrungen darzulegen.

In beiden Fällen wurde Wasserstoffentwicklung nicht beobachtet; die gebildeten Säuren fielen direkt in festen Flocken

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, V. 1048.

nieder, die denselben Schmelzpunkt 217—230° zeigten. Beide Säuren bilden ein schwer lösliches Kalksalz, das sich beim Abdampfen in krystallinischen Krusten abscheidet; aus diesen Salzen abgeschieden fallen die Säuren als feines weisses Pulver nieder, das hinwiederum übereinstimmenden Schmelzpunkt zeigt, der zwar etwas höher liegt, immerhin aber noch 10 Grad umfasst; bei 222° beginnt nämlich eine langsame Zusammensinterung, bis bei 232° unter gelinder Bräunung vollständiges Uebergehen in den flüssigen Zustand erfolgt, in welchem Zustand sie auch verharren. Nach diesem gänzlich übereinstimmenden Verhalten scheint mir die Annahme geboten, dass sowol bei Anwendung von Benzol als Toluol dieselben Körper resultiren, um so mehr, da die mangelnde Wasserstoffentwicklung für ein indifferentes Verhalten der Lösungsmittel Benzol und Toluol spricht. Ich habe deshalb die durch Fällung der beiderseitigen Kalksalze erhaltenen pulverförmigen Niederschläge vereinigen zu dürfen geglaubt, um weitere Krystallisationsversuche damit anzustellen. Aus alkoholischer Lösung schieden sich am Boden des Gefässes millimetergrosse, sternförmig gruppirte Nadeln ab, während von der Seitenfläche, lange, äusserst feine, spiessige Krystalle anschossen; diese dem Anschein nach verschiedenen Körpern entsprechenden Krystallisationen zeigten in der That auch einen um 10° differirenden Schmelzpunkt; so schmolzen die kleinern Nadeln bei 220—225, die grössern bei 225—235°. Franchimont giebt an, dass die Dibenzyldicarbonsäure oder Diphenylbernsteinsäure, aus salzsäurehaltigem Wasser krystallisirt, zuerst bei 182° schmilzt, nach dem Erstarren aber dann den Schmelzpunkt 222 zeige. Aehnlich verhalte sie sich, aus Benzol umkrystallisirt. Der erste Schmelzpunkt der aus diesen Lösungsmitteln erhaltenen Krystalle lag bei 169—170°, der zweite ebenfalls bei 222°. Die Säure, die ich unter Händen hatte, zeigte nicht dieses Verhalten. Weder war sie in Salzsäure löslicher, als in Wasser, noch auch krystallisirte sie aus Benzol in kleinen

glänzenden Krystallen. In Benzol ist die aus den Kalksalzen gefällte, pulverige Säure nämlich in der Wärme löslich, scheidet sich aber beim Erkalten sofort fast gänzlich wieder als feines Pulver aus, das denselben Schmelzpunkt 220—232 zeigt. Einmal aus Alkohol umkrystallisirt wird sie von Benzol jedoch kaum mehr gelöst.

Beim Eindampfen der Waschwässer von der Fällung der Kalksalze scheidet sich eine weisse krystallinische, organische Säure aus von niedrigem Schmelzpunkt und grosser Löslichkeit in kaltem Wasser, wahrscheinlich Mandelsäure.

Derselbe Körper findet sich auch in grosser Menge in den Laugen der ersten Fällung der aus Toluol erhaltenen Säure.

Als ich die Lauge der zersetzten Natronsalze der aus Benzol gewonnenen Säure concentrirte, trat ein starker Geruch nach Bittermandelöl auf; um zu erfahren, ob dieser Körper sich in grösseren Mengen gebildet habe, wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Aethers blieb eine nicht unbedeutende Menge dieses Oeles zurück, das auch sonst die Eigenschaften des Benzaldehyds zeigte; in viel Wasser war es löslich und schied sich nach längerem Stehen an der Luft aus der milchigen Lösung als fester Körper ab, wahrscheinlich Benzoësäure.

Die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde durch Salzsäure gefällt, das so erhaltene harzige Product in Alkohol gelöst und zur Krystallisation hingestellt. Nach längerem Stehen schied sich ein fester Körper aus, der den Schmelzpunkt 120 bis 200° besass.

Aus den angeführten Daten ist ersichtlich, dass der Verlauf der Reaction ein ganz anderer, unstreitig viel complicirter ist, als bei Anwendung von Zink. Ein eingehenderes Studium der Einwirkung von Kupferstaub auf aromatische Haloidverbindungen und Benzolkohlenwasserstoffe wird jedenfalls den Gegenstand

einer lohnenden und höchst interessanten Untersuchung bilden und möglicher Weise zu einer neuen Synthese organischer Verbindungen führen.

Para-Phenyltolylessigsäure.

Die Phenyltolylessigsäure ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und etwas weniger leicht in Petroleumaether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol und kann aus allen diesen Lösungsmitteln krystallisirt erhalten werden. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in sehr dünnen, gezackten Blättchen, aus Alkohol in zuweilen durchsichtigen, gut ausgebildeten rechtwinkligen Tafeln, die meist zu Gruppen vereinigt sind. Aus Schwefelkohlenstoff scheidet sie sich sehr rasch in denselben Formen aus, während aus Petroleumaether meist nur concentrisch fasrige Warzen erhalten werden. Sie schmilzt bei 115°, wird jedoch erst nach einigen Stunden wieder fest; in höherer Temperatur sublimirt sie unter partieller Zersetzung als Oel, welches nach einigen Stunden zum grössten Theil zu Warzen erstarrt, die den Schmelzpunkt 108—110° zeigen.

Die Phenyltolylessigsäure ist, wie schon ihre Formel ausdrückt, eine einbasische Säure und bildet mit Basen gut charakterisirte Salze. Aus den Lösungen ihrer Salze durch eine stärkere Säure frei gemacht, fällt sie in äusserst feinen Oeltröpfchen aus, welche in der ganzen Flüssigkeit suspendirt sind und ihr ein milchiges Aussehen verleihen. Dieselben erstarren jedoch sehr bald und finden sich nach einigen Stunden, zu dendritischen Gebilden gruppirt, am Boden des Gefässes wieder.

Von mehreren zur Ermittlung ihrer procentischen Zusammensetzung ausgeführten Elementar-Analysen führe ich einige an:

1) 0,2290 Gr. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,6662 Gr. CO_2 und 0,1347 Gr. H_2O.

2) 0,2751 Gr. der bei 100° getrockneten Säure lieferten 0,7992 Gr. CO_2 und 0,1600 Gr. H_2O.

3) 0,3940 der über Schwefelsäure getrockneten Säure ergaben 1,1442 Gr. CO_2 und 0,2230 Gr. H_2O.

Für die Formel: $C_6H_5-\underset{C_6H_4CH_3-}{}CH.COOH$

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	III
C_{15}	180	79,64	79,34	79,22	79,20
H_{14}	14	6,20	6,53	6,46	6,26
O_3	32	14,16	—	—	—
	226	100,00			

Die Analysen wurden mit gekörntem Kupferoxyd im Platinschiffchen ausgeführt. Analyse I. war von einem Theil aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirter Säure angestellt worden.

Zu den Analysen II. und III. hatte aus absol. Alkohol krystallisirte Säure gedient.

Derivate der Säure.

1. Kaliumsalz.

$$\begin{matrix} C_6H_5 - \\ C_6H_4CH_3 - \end{matrix} CH.COOK + 4H_2O.$$

Das Kaliumsalz wurde dargestellt durch Kochen der Säure bis zur Auflösung mit einer wässrigen Lösung von reinem Kaliumcarbonat. Da das Salz in abs. Alkohol leicht löslich ist, so konnte dasselbe nach dem Verdampfen der Masse zur Trockne und Ausziehen mit abs. Alkohol völlig neutral erhalten werden. Nach Verjagung des Alkohols wurde der Rückstand in sehr wenig Wasser gelöst und über Schwefelsäure gestellt. Es scheidet sich alsdann nach einigen Tagen das Salz in ausgezeichnet schönen Krystallen von völliger Durchsichtigkeit und lebhaftem Glasglanze ab. Die vorherrschende Form ist eine äusserst scharf ausgebildete klinorhombische Tafel, an der häufig noch andere Flächen auftreten. Aus Alkohol krystallisirt das Salz in denselben Formen. Im Capillarröhrchen erhitzt, schmilzt das sowohl aus Alkohol, als aus Wasser kryst. Salz bei 58° in seinem Krystallwasser und erstarrt unter Verlust desselben bei 152°. An der Luft verwittern die Krystalle nicht.

a. Krystallwasserbestimmung.

0,3699 Gr. der völlig lufttrockenen Substanz verloren im unbedeckten Platintiegel auf 160° erhitzt 0,0800 Gr H_2O

Für die Formel C_6H_5-
$C_6H_4CH_3-CH.COOK + 4H_2O$

Berechnet	Gefunden
Kristallwasser = 21,42	21,62

b. Kaliumbestimmung.

Die entwässerte Substanz wurde im Platintiegel bei gelinder Hitze verkohlt, Wasser und reines schwefelsaures Ammonium zugefügt und nach dem Glühen das gebildete schwefelsaure Kalium gewogen: 0,2899 Gr. des entwässerten Salzes gaben 0,0946 K_2SO_4 entsprechend 0,04246 K a

Für C_6H_5-
$C_6H_4CH_3-CH.COOK$

Berechnet	Gefunden
K a = 14,80	14,64.

Zu obigen Bestimmungen hatte aus Wasser krystallisirtes Salz gedient.

2. Natronsalz.

C_6H_5-
$C_6H_4CH_3-CH.COONa + 6H_2O.$

Man verfährt zur Darstellung dieses Salzes ganz analog der des Kaliumsalzes, mit welchem es auch die ausserordentliche Löslichkeit in Wasser und Alkohol gemein hat. Ueber Schwefelsäure krystallisirt dasselbe aus wässriger Lösung in feinen verfilzten, weissen Nadeln, die an der Luft verwittern.

a.

I. Krystallwasserbestimmung.

0,3735 Gr. Substanz verloren beim Erhitzen im unbedeckten Platintiegel 0,1140 Gr. H_2O.

II. Krystallwasserbestimmung.

0,4810 Gr. erlitten, im Liebig'schen Rohre 150° erhitzt, einen Verlust an H_2O von 0,1350 Gr.

Für $\begin{matrix} C_6H_5- \\ C_6H_4CH_3- \end{matrix}CH.COONa + 6H_2O$

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
Krystallw. 30,33	30,52	28,06

Zur Bestg. I. war das scharf abgepresste Salz nach 3—4 stündigen Liegen an der Luft verwandt worden. Bestimmg. II. wurde von derselben Substanz nach weiterm 24 stündigem Liegen an der Luft ausgeführt.

b. Natriumbestimmung.

Zu dieser Analyse wurde das im Liebig'schen Rohre unter 100° geschmolzene und wieder festgewordene Salz in Wasser gelöst und in einen Platintiegel gespült. Nach dem Verdampfen des Wassers auf dem Wasserbade wurde ganz so verfahren, wie bei der Kaliumbestimmung.

0,3460 Grm. des Salzes lieferten:

Na_2SO_4 = 0,0966 entsprechend 0,03129 Na

Für die Formel $\begin{matrix} C_6H_4CH_3- \\ C_6H_5- \end{matrix}CH.COOH$

Berechnet	Gefunden
Na = 9,27	9,20

3. Ammoniumsalz.

Dieses Salz wurde durch Auflösen von Säure in Ammoniak erhalten. Nach 14 tägigem Stehen an der Luft, wobei darauf

gesehen wurde, dass die Flüssigkeit stets ammoniakalisch reagirte, krystallisirte dasselbe in weissen verfilzten Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Beim Erhitzen mit diesen Lösungsmitteln zerfällt das Salz in seine Componenten.

4. Bariumsalz.

Das Bariumsalz zeigt in mancher Hinsicht einso merkwürdiges Verhalten, dass ein eingehenderes Studium seiner Beziehungen geboten erschien. In kaltem und heissem Wasser gleich löslich, besitzt dasselbe auch eine bedeutende Löslichkeit in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, kann jedoch unter keinen Verhältnissen aus einem dieser Lösungsmitteln krystallisirt erhalten werden, wenn man nicht etwa eine Ausscheidung des zur Trockne verdampften Salzes aus einer Lösung in wasserfreiem Aether, die bei dem langsamen Verdunsten dieses Lösungsmittels als blendend weisses, an der Luft jedoch sehr bald wieder in den harzigen Zustand übergehendes, Pulver erfolgt, als Krystallisation ansprechen will. Durch Lösung der Säure in Bariumhydroxyd oder durch Kochen derselben in wässriger Lösung mit kohlensaurem Barium dargestellt, scheidet sich das Salz beim Eindampfen in harzigen Häuten ab, die nach dem Trocknen eine spröde, pulverisirbare Masse vorstellen. — Eine Bariumbestimmung der Ausscheidung des Salzes aus Aether lieferte eine procentische Grösse, die um 1,12% die berechnete Menge übertraf. Um nun doch einen Anhaltspunkt über die Zusammensetzung dies Salzes zu gewinnen, vollführte ich eine quantitative Synthese desselben und zwar in folgender Weise. Gewogene Mengen Säure und kohlensaures Barium wurden in wässriger Lösung lange Zeit gekocht, der übrig gebliebene kohlensaure Baryt auf einem bei 110° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, gewogen und durch die Differenz

beider Wägungen die verbrauchten Mengen desselben ermittelt. Nach der Wägung überzeugte ich mich durch Zersetzung des kohlensauren Baryts, dass alle Säure zur Verwendung gekommen war.

Die erhaltenen Zahlen sind

Angewandte Säure	Angewandte $BaCO_3$ (bei 100° getrocknet)
3,7875 Grm.	3,7160 Grm.

Verbrauchter CO_3 Ba

1,6489 entsprechend 1,1466 Ba

Nach der Formel:

$$\left(\begin{matrix} C_6H_4CH_3 - \\ C_6H_5 - \end{matrix} CH \,.\, COO\right)_2 Ba$$ waren

Berechnet	Gefunden
Ba = 1,1479 Gr.	1,1466 Gr.

Bereits oben wurde darauf hingewiesen, dass die Salze der Phenyltolylessigsäure durch gasförmige Kohlensäure eine Zersetzung erleiden. In alkoholischer Lösung tritt bei den Alkalisalzen und denen der alkalischen Erden eine vollständige Umsetzung in freie Säure und kohlensaures Salz ein, während die Salze der schweren Metalle unter gleichen Bedingungen nur schwierig und unvollständig verändert werden. In wässriger Lösung ist jedoch die Wirkung der Kohlensäure eine gänzlich andere. Wird nämlich in die wässrige Lösung der Alkali- und alkalischen Erdsalze Kohlendioxyd eingeleitet, so tritt alsbald Trübung ein, hervorgebracht durch Ausscheidung harziger Partikeln, die indessen sehr bald in den krystallinischen Zustand übergehen. Die qualitative Analyse zeigt, dass die Niederschläge aus Säure und Base bestehen, während in der Flüssigkeit kohlensaures Salz gelöst ist. Diese Erscheinung schien mir ein gewisses

theoretisches Interesse zu beanspruchen und ich habe desshalb die Einwirkung der Kohlensäure bei dem Barium-Salz näherem Studium unterzogen. Um zunächst zu erfahren, ob den hier herrschenden Beziehungen stöchiometrische Verhältnisse zu Grunde lagen, wurde eine Reihe, allerdings mühsamer und zeitraubender Analysen, und zwar in folgender Weise vorgenommen.

In eine conc. wässrige Lösung des Salzes wurde eine Stunde lang durch Wasser gewaschene Kohlensäure geleitet, von dem entstandenen Niederschlage sofort abfiltrirt, der Niederschlag, welcher wegen seiner zähen Beschaffenheit dem Glase anhaftet, mit wenig Wasser abgespült und das Filter vollständig ausgewaschen. Darauf wurde derselbe in Alkohol gelöst, durch dasselbe Filter in ein gewogenes Becherglas filtrirt und gut ausgewaschen. Nach vorsichtiger Verjagung des Alkohols wurde dann im Luftbade das Becherglas mit seinem harzigen Inhalte bis zur Gewichtsconstanz bei 100° getrocknet. In dem Niederschlag wurde der Baryt in der Weise bestimmt, dass derselbe in Ammoniak gelöst und durch Hinzufügen von Schwefelsäure der Baryt als schwefelsaurer gefällt wurde; im Filtrat fällte ich alsdann die Säure, um sie auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter zu sammeln und ihre Menge zu bestimmen.

Auf der anderen Seite wurde im Filtrate von dem durch Kohlensäure entstandenen Niederschlage durch Kochen der kohlensaure Baryt gefällt, auf einem Filter gesammelt, in Salzsäure gelöst und ebenfalls als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

Der Schwerpunkt der Analyse lag offenbar in den beiden Bariumbestimmungen. War die mir einzig möglich scheinende Interpretation, nach welcher ein saures Salz gemäss folgender Gleichung sich ausschied:

$$2\,[(C_{15}\,H_{13}\,O_2)_2\,Ba] + 2\,CO_2 + H_2\,O =$$
$$(C_{15}\,H_{13}\,O_2)_2\,Ba,\,2\,C_{15}\,H_{14}\,O_2 + Ba\,(HCO_3)_2$$

richtig, so musste die Menge des beiderseitig ausgeschiedenen Baryts gleich sein.

Ich gebe zunächst die Zahlen, wie sie die mit mögligster Sorgfalt ausgeführten Analysen geliefert haben. Zur Berechnung ist zu bemerken, dass in Columne I. die Summe der beiden Bariumbestimmungen und das Gewicht der gefundenen Säure auf 100 bezogen sind, verglichen mit den theoretisch sein sollenden Procenten in Col. II. Nach obiger Gleichung müssten nämlich gefunden werden:

4 Molecüle Säure	=	904	oder 76,74 %
1 Atom Barium	=	137	oder 11,63 %
1 Atom Barium	=	137	oder 11,63 %
		1178	100,00

In Columne IV. ist das Verhältniss zwischen dem Gewichte des Niederschlages und den gewogenen Componenten desselben, Barium und Säure, procentisch ausgedrückt. In Columne V. endlich ist der Versuch gemacht, diese Differenz durch Annahme von 7 Molecülen Krystallwasser zu erklären.

		Gefunden		Berechnet		Niederschlag wog	Differenz zwischen Gewicht des Niederschlags und summe seiner Bestandteile in Procenten	Entspricht Krystallwasserprocenten
		Ba und Säure auf 100 bezogen		Ba und Säure auf 100 bezogen				
I.	Niederschl. durch CO_2					0,8518		
	Durch Kochen erhalten $BaSO_4 = 0{,}1338$ (= 0,0787 Ba)	9,38	23,18	11,63	23,26	. . . .	8,92	10,77
	Aus dem Niederschlag erhalten . . . . $BaSO_4 = 0{,}1971$ (= 0,1158 Ba)	13,80		11,63				
	Säure wog 0,6442	76,81		76,74				
II.	Niederschl. durch CO_2					0,3326		
	Durch Kochen erhalten $BaSO_4 = 0{,}0900$ (= 0,0529 Ba)	15,52	24,32	. . . .		. . . .	8,65	13,47
	Aus dem Niederschlag erhalten . . . . $BaSO_4 = 0{,}0511$ (= 0,0300 Ba)	8,80						
	Säure wog 0,2578	75,67						
III.	Niederschl. durch CO_2					0,4356		
	Durch Kochen erhalten $BaSO_4 = 0{,}0945$ (= 0,0555 Ba)	12,28	23,55	. . . .		. . . .	9,08	10,06
	Aus dem Niederschlag erhalten . . . . $BaSO_4 = 0{,}0867$ (= 0,0509 Ba)	11,27						
	Säure wog 0,3449	76,44						
IV.	(Ohne Wägung des Niederschags							
	Durch Kochen erhalten $BaSO_4 = 0{,}1516$ (= 0,0897 Ba)	12,82	23,64	. . . .				
	Aus dem Niederschlag erhalten . . . . $BaSO_4 = 0{,}1286$ (= 0,0756 Ba)	10,87						
	Säure wog 0,5302	76,29						
V.	Durch Kochen erhalten $BaSO_4 = 0{,}1682$ (= 0,0988 Ba)	11,25	24,16	. . . .				
	Aus dem Niederschlag erhalten . . . . $BaSO_4 = 0{,}1926$ (= 0,1134 Ba)	12,91						
	Säure, wog . . . . . 0,6656.	75,83						

Berechnet f. 7 Molec. Krystallw. = 10,81

Ein Blick auf die Tabelle lehrt, dass bei Analyse I. und II. die beiderseitigen Bariumbestimmungen sehr differiren, während bei den 3 letzten Versuchen das gefundene Resultat mit dem theoretisch geforderten annähernd übereinstimmt. Immer aber ist die Summe der reciproken Bariumprocente den durch die Gleichung geforderten nahe genug gleich; ebenso stimmen die geforderten und gefundenen Säureprocente ziemlich annähernd. Des Weiteren lehrt ein Blick auf die Tabelle, dass den Differenzen zwischen dem Gewichte des Niederschlages und der Summe seiner Componenten nahezu dieselbe procentische Grösse zu Grunde liegt. Ich habe desshalb auch in Columne V. versucht, da dieses Minus kaum anders als durch Annahme von Krystallwasser zu erklären ist, dieselbe mit berechneten Procenten von Krystallwasser in Einklang zu bringen. Für 7 Molecüle stimmen die Werthe aus Analyse I. und III. leidlich. Es ist natürlich auf diese letzteren Beziehungen grösseres Gewicht nicht zu legen.

Die Annahme eines sauren Salzes bei einer einbasischen Säure ist keinenfalls eine gezwungene. So ist ein saures essigsaures Kalium längst bekannt. Auch die Bildung eines solchen Salzes dürfte sich leicht erklären lassen. Offenbar gehört die Säure in die Kategorie derjenigen organischen Säuren, deren Salze durch Kohlensäure zerlegbar sind. Im Momente des Freiwerdens von einigen Molecülen Säure lagert sich ein oder mehrere Molecüle derselben an ein oder mehrere Molecüle neutralen Bariumsalzes an, damit eine schwerlösliche Verbindung bildend. Jedenfalls bildet der Grad der Concentration der Salzlösung den Massstab für die Bildung des einen oder des andern dieser Salze, wie mir andererseits das Lösungsvermögen des kohlensäurehaltigen Wassers für den sauren kohlensauren Baryt die Grenze der Einwirkung zu bilden scheint. Eine grosse Beständigkeit ist von einer solchen Verbindung nicht wohl anzunehmen; es zerfällt dieselbe denn auch in der That in alko-

holischer Lösung in schön auskrystallisirende Säure und nicht krystallisirbares Bariumsalz. Nach dieser Beobachtung war mir auch nicht weiter zweifelhaft, dass das Bariumsalz in alkoholischer Lösung direct durch Kohlensäure würde zerlegt werden, welche Annahme durch den Versuch vollkommen bestätigt wurde.

5. Calciumsalz.

$$\left(\begin{matrix} C_6H_5- \\ C_6H_4CH_3- \end{matrix}CHCOO\right)_2Ca + 2H_2O$$

Das Calciumsalz wird am besten durch Kochen von Säure in wässrig-alkoholischer Lösung mit kohlensaurem Kalk dargestellt. Eine sehr bequeme Darstellungsweise des Kalksalzes ist auch folgende: die Säure wird durch Lösen in Ammoniak in das Ammoniumsalz übergeführt und aus der Lösung das schwerlösliche Calciumsalz durch Calciumchlorid als krystallinischer Niederschlag gefällt, der nach dem Auswaschen durch Umkrystallisation weiter zu reinigen ist. In kaltem und heissem Wasser ist das Salz gleich schwer löslich und scheidet sich beim Verdampfen der wässrigen Lösung auf der Oberfläche in Krystallen ab. Aus heissem verdünntem Alkohol krystallisirt es beim Erkalten in einzelnen Gruppen, die aus scharf concentrisch gruppirten Nadeln bestehen. Auch aus gewöhnlichem Alkohol kann es in schönen Nadeln krystallisirt erhalten werden. Es scheint mit wechselnden Mengen Krystallwasser zu krystallisiren.

a. Krystallwasserbestimmung.

1) 1,3820 Gr. der völlig lufttrocknen Substanz verloren bei 150° im Liebig'schen Rohre 0,0930 Gr. H_2O
2) 0,5866 Gr. erlitten unter denselben Bedingungen einen Verlust an H_2O von 0,0456 Gr.
3) 1,2136 verloren 0,0931 Gr. H_2O

Für die Fomel $\left(\begin{matrix}C_6H_5-\\C_6H_4CH_3-\end{matrix}CH.COO\right)_2Ca + 2H_2O$

Berechnet	Gefunden		
	I.	II.	III.
Krystallwasser 6,84	6,73	7,77 .	7,67

Die Bestimmungen wurden von, aus verdünntem Alkohole krystallisirtem Salze ausgeführt; zur 1. Bestimmung war eine andere Krystallisation, als zu 2 und 3 verwandt worden.

b. Calciumbestimmung.

Das Salz wurde in Alkohol gelöst, der Kalk als oxalsaurer gefällt und als CaO bestimmt.

1) 1,2890 Gr. des wasserfreien Salzes gaben 0,1438 CaO = 0,1027 Ca
2) 0,5330 Gr. lieferten 0,0602 CaO = 0,0430 Ca.

Für $\left(\begin{matrix}C_6H_5-\\C_6H_4CH_3-\end{matrix}CH.COO\right)_2Ca$

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
Ca 8,16	7,96	8,06.

6. Silbersalz.

$$\begin{matrix}C_6H_5-\\C_6H_4CH_3-\end{matrix}CH.COOAg.$$

Aus ammoniakalischer Säurelösung fällt dieses Salz auf Zusatz von salpetersaurem Silber in Gestalt eines weissen, flockigen, sehr voluminösen Niederschlags. Es ist im heissem Wasser wenig löslich und gegen Licht nicht unempfindlich. Von dem aus

dem Ammoniumsalz dargestellten Salze wurde eine Elementaranalyse ausgeführt, während das zur Silberbestimmung verwandte Salz durch Zersetzung des Natriumsalzes erhalten worden war.

I. 0,1618 Gr. der bei 110° getrockneten Substanz lieferten 0,3228 Gr. CO_2 und 0,0547 Gr. H_2O.

Für die Formel $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix}$ —CH . COO Ag.

	Berechnet		Gefunden
C_{15}	180	54,05	54,40
H_{13}	13	3,90	3,75
O_2	32	9,62	—
Ag.	108	32,43	—
	333	100,00	

II. 0,3402 Gr. des bei 140° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0,1100 Gr. met. Ag.

Für obige Formel Berechnet	Gefunden
Ag. 32,43	32,33

7. Kupfersalz.

$$\left(\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix}\text{—CH . COO}\right)_2 Cu.$$

Das Kupfersalz wurde aus dem Natriumsalze durch schwefelsaures Kupferoxyd als schön grüner Niederschlag erhalten. Behufs Umkrystallisirung wurde derselbe in einem Gemisch von abs. Alkohol und Aether gelöst; aus diesem Lösungsmittel schied sich das Salz in intensiv gefärbten Tröpfchen ab, die nach dem Entfernen der Mutterlauge krystallinisch erstarrten. Aus der Mutterlauge wurde auf Zusatz von Wasser ein krystallinisches

Pulver gefällt, das möglicherweise basisches Salz war und desshalb ebenfalls der Analyse unterworfen wurde.

Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass das Salz im Platintiegel verkohlt, Quecksilberoxyd zugefügt, von neuem geglüht und als CuO gewogen wurde.

I. 0,4226 Gr. des Salzes lieferten 0,0648 Gr. CuO = 0,0517 Cu.

II. 0,3350 des aus der Mutterlauge gefällten Salzes ergaben 0,0515 Gr. CuO = 0,0411 Cu

Für die Formel $\left(\begin{matrix} C_6H_5- \\ C_6H_4CH_3- \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \\ CH.COO \end{matrix}\right)_2 Cu$

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
Cu 12,36	12,25	11,58.

8. Zinksalz.

$$\left(\begin{matrix} C_6H_5- \\ C_6H_4CH_3- \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \\ CH.COO \end{matrix}\right)_2 Zn + H_2O.$$

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit Zinkvitriol versetzt. Der so erhaltene weisse, flockige Niederschlag ist in Wasser nicht unbeträchtlich löslich, von abs. Alkohol wird er ziemlich leicht aufgenommen. Ein Umkrystallisationsversuch misslang, da auch hier wieder Ausscheidung des Salzes in flüssigem Zustande erfolgte. Die Analyse dieser flüssigen Ausscheidungen ergab 2% weniger als nach obiger Formel berechnet sind. Bei einer zweiten Darstellung wurde, um rasches Absetzen des Niederschlags zu bewirken, die Fällung in der Wasserbadwärme vorgenommen. Es trat jedoch sofortige flüssige Abscheidung ein, während beim Erkalten ein weiterer Theil in krystallinischen Krusten sich absetzte.

Dieselben wurden zur nachfolgenden Zinkbestimmung benutzt. Der Gehalt an Metall wurde durch Kochen des wasserfreien Salzes mit reinem Natriumcarbonat ermittelt. Das Salz schmilzt unter 100° im Krystallwasser und wird in höherer Temperatur wieder fest.

a. Krystallwasserbestimmung.

0,6467 Gr. Substanz verloren im unbedeckten Platintiegel auf 150° erhitzt 0,0238 Gr. H_2O.

Für die Formel $\left(\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix} — CH . COO\right)_2 Zn + H_2O$

Berechnet	Gefunden
Krystallw. 3,37	3,67

b. Zinkbestimmung.

0,6229 Gr. lieferten 0,0958 ZnO = 0,0769 Zn

Für die Formel $\left(\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix} — CH . COO\right)_2 Zn$

Berechnet	Gefunden
Zn 12,65	12,35

9. Bleisalz.

$$\left(\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix} — CH . COO\right)_2 Pb.$$

Das Bleisalz fällt auf Zusatz von Bleiacetat zu einer Lösung des Natriumsalzes als weisser, in Wasser ganz unlöslicher Niederschlag. Eine in der Hitze gesättigte Lösung desselben in abs. Alkohol scheidet beim Erkalten feine Nadeln des Bleisalzes ab. Von diesen Krystallen wurden zwei Bleibestimmungen ausgeführt,

indem das einemal das Blei als schwefelsaures, im anderen Falle als Bleioxyd bestimmt wurde, in der Weise, dass das Salz im Porzellantiegel verkohlt, dann salpetersaures Ammonium hinzugefügt, geglüht und das erhaltene Bleioxyd gewogen wurde.

1. 0,3040 gr. Substanz lieferten 0,1040 Pb O = 0,0967 Pb.
2. 0,2896 gr. gaben 0,1321 Pb SO_4 = 0,0902 Pb.

Für die Formel

$$\left(\begin{matrix}C_6\,H_5\\C_6\,H_4\,CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,COO\right)_2\,Pb$$

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
Pb 31,50	31,80	31,16

10. Methylaether.

$$\begin{matrix}C_6\,H_5\\C_6\,H_4\,CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,COOCH_3.$$

Die Darstellung der Aether der Säure bot mir in reichlichem Maasse unwillkommene Gelegenheit, Beobachtungen über die eigenthümlichen Bedingungen zu machen, durch deren genaue Innehaltung allein es gelingt, Körper, die grosse Neigung haben, sich flüssig abzuscheiden, in den gewünschten krystallinischen Zustand überzuführen.

Indem einige Gramm des trocknen Silbersalzes mit absol. Alkohol übergossen und Jodmethyl zugefügt wurde, trat schon in der Kälte die Umsetzung ein, welche nach kurzem Digeriren auf dem Wasserbade beendigt war. Es wurde nun vom gebildeten Jodsilber abfiltrirt, mit Alkohol gut ausgewaschen, das überschüssige Jodmethyl und der Alkohol verflüchtigt und der Aether mit Wasser gefällt. Derselbe schied sich nach

12 stündigem Stehen als eine Masse von butterartiger Consistenz ab. Nachdem durch Natronlauge etwa vorhandenes freies Jod entfernt und mit Wasser gut ausgewaschen war, wurde die Masse zwischen Filtrirpapier scharf ausgepresst und dann behufs Umkrystallisation in Aether gelöst. Allein es gelang nicht, auf diesem Wege eine Krystallisation einzuleiten. Nachdem auch Alkohol, in allen Verhältnissen mit Wasser versetzt, nicht zum Ziele geführt hatte, versuchte ich durch eine neue Darstellung des Aethers mir wieder festes Product zu verschaffen, um durch Hinzufügen einiger Partikeln Krystallisation zu erzielen. Allein ich konnte es nicht ermöglichen, trotzdem unter denselben Bedingungen gearbeitet wurde, den Aether in andrer Form, als der eines farblosen Oeles zu erhalten. Unter diesen Verhältnissen musste, da auch eine Kältemischung sich als wirkungslos erwiesen hatte, von weiteren Krystallisirungsversuchen Abstand genommen und zur Analyse des Aethers in flüssigem Zustande geschritten werden. Er wurde zu diesem Zwecke in Aether gelöst, durch hineingegebene Stücke Chlorcalcium entwässert, der Aether verdunstet, ein Theil des Methylaethers in ein Platinschiffchen gebracht und nach dem Trocknen bei 100° in eine mit gekörntem Cu O gefüllte Verbrennungsröhre gegeben. Die so ausgeführte Verbrennung ergab folgende Daten:

0,2334 gr. lieferten 0,6813 CO_2 und 0,1433 H_2O.

Für die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix} \!\!> CH \cdot COOCH_3$$

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	192	80,00	79,60
H_{16}	16	6,66	6,82
O_2	32	13,34	—
	240	100,00	

11. Aethylaether.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} - \\ - \end{matrix} CH.COOC_2H_5.$$

Zur Darstellung dieses Aethers wurde in eine Lösung der reinen Säure in absol. Alkohol trocknes Chlorwasserstoffsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und das Gemisch einen Tag lang sich selbst überlassen. Alsdann wurde der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt und der Aether auf Wasserzusatz als schwach gefärbtes Oel erhalten, das indessen auch nach 3 monatlichem Stehen im Eiskeller nicht fest erhalten werden konnte. Ein günstigeres Resultat lieferte eine zweite Darstellung des Aethers durch Umsetzung des Silbersalzes mit Jod-Aethyl, bei welcher ganz analog der Darstellung des Methylaethers verfahren wurde. Mit Wasser gefällt schied sich der Aether, vollständig erst nach mehreren Tagen, als spröde, krystallinische Masse ab. Aether erwies sich auch hier nicht als das geeignete Lösungsmittel. Aus der Lösung in absolutem Alkohol schied sich jedoch der Aether bei einer, freilich nur schwer zu treffenden Verdünnung mit Wasser in sehr schönen prismatischen Nadeln ab, die den Schmelzpunkt 34° besitzen. Zur Ermittelung der procentischen Zusammensetzung wurde eine Verbrennung im Platinschiffchen ausgeführt, welche folgende Werthe ergab:

0,2266 gr. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0,6669 gr. CO_2 und 0,1501 gr. H_2O.

Für die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} - \\ - \end{matrix} CH.COO\,C_2H_5$$

		Berechnet		Gefunden
C_{17}	=	204	80,31	80,22
H_{18}	=	18	7,09	7,35
O_2	=	32	12,60	—
		254	100,00	

12. Phenyltolylacetamid.

$$\begin{matrix} C_6H_5- \\ C_6H_4C_6H_3- \end{matrix} CH \cdot CONH_2$$

Die Darstellung des Amids geschah nach der bekannten Reaction der Säurechloride auf Ammoniak.

3,5 gr. pulverisirter Säure wurden mit der doppelten theoretischen Menge Phosphorpentachlorid zusammengebracht; nach vollendeter Einwirkung, die schon in der Kälte vor sich geht, wurde die flüssige Masse in eine Porzellanschale gegeben und im Luftbade bei 120° das überschüssige Phosphorpenta- und Oxychlorid verjagt. Mit conc. wässriger Ammoniaklösung alsdann zusammengebracht, schied sich das Amid als zähe Masse aus, die sich mir jedoch als gänzlich unkrystallisirbar erwies. Von der Ansicht geleitet, dass durch das längere Erhitzen des Reactionsproductes eine tiefergehende Zersetzung stattgefunden habe, änderte ich bei einer zweiten Darstellung das Verfahren dahin ab, dass ich nach stattgefundener Einwirkung, wozu ein Kochen von nur wenigen Minuten erforderlich ist, das Reactionsproduct direct in eine conc. Ammoniaklösung goss, bei welcher Operation der stattfindenden sehr heftigen Reaction wegen das Becherglas bedeckt zu halten ist. Es scheidet sich, auf diese Weise dargestellt, das Amid direct in weissen spröden Massen ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Das Amid löst sich wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol, woraus es in kuglichen, weissen Gebilden mit sammtartiger Oberfläche sich abscheidet. Es schmilzt constant bei 151° und wird constant bei 97° wieder fest. In höherer Temperatur sublimirt der Körper in ausserordentlich feinen Nadeln, die federförmig gruppirt sind und denselben Schmelzpunkt 151° zeigen; der Erstarrungspunkt liegt jedoch alsdann bei 120°.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab beim Verbrennen mit gepulvertem Cu O folgende Zahlen:

1) 0,3376 gr. lieferten 0,9878 gr. CO_2.

Der Stickstoff wurde in der Form von Ammoniak durch Glühen der Substanz mit Natronkalk erhalten.

0,2885 gr. lieferten 0,2917 gr. $Pt\,Cl_4\,2NH_4\,Cl$ und 0,1275 gr. met. Pt.

2) 0,2848 gr. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben 0,8292 gr. CO_2 und 0,1766 gr. H_2O.

Für die Formel

$$\begin{matrix} C_6\,H_5 \\ C_6\,H_4\,CH_3 \end{matrix} \!\!> CH\,CO\,NH_2$$

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{15}	180	80,00	79,80	79,40
H_{15}	15	6,66	—	6,82
N	14	6,22	6,22 (5,95 aus Pt. Salmiak)	6,22
O_2	16	7,12	—	—
	225	100,00		

Bei Analyse I. war die Wasserbestimmung verunglückt. Zur Analyse II. hatte eine neue Darstellung gedient.

Oxydation der Phenyltolylessigsäure.

Die Oxydation organischer Verbindungen bietet bekanntlich ein vorzügliches Mittel, über die Constitution derselben Aufschluss zu erlangen. Nach den, bei diesem Process obwaltenden, oben näher erörterten Gesetzmässigkeiten war mit Sicherheit anzunehmen, dass die Phenyltolylessigsäure, der Oxydation unterworfen, Phenyltolylketon und eine Benzoylbenzoësäure

liefern würde. Der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt. Die Hoffnung aber, auf diesem Wege die noch fehlende Meta-Säure zu erhalten, hat sich leider nicht verwirklicht. Die auftretende Benzylbenzoësäure war mit der von Zincke*) dargestellten Para-Benzoylbenzoësäure in allen Stücken identisch.

Die Oxydation selbst wurde sowohl mit der Chromsäuremischung, als auch mit verdünnter Salpetersäure vorgenommen.

Ich beschreibe zunächt die

Oxydation durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

1,7 Gr. Phenyltolylessigsäure wurden mit einem Gemisch von 20 gr. Kaliumbichromat, 30 gr. conc. Schwefelsäure und 90 gr. Wasser 1 Tag lang am Rückflusskühler erhitzt. Es hatte sich unter geringer Kohlensäure-Entwicklung ein schmutzig grüner fester Körper gebildet, eine Verbindung der entstandenen Producte mit Chromoxyd. Wie schon Zincke gelegentlich der Oxydation des Benzyltoluols**) beobachtet hatte, wird diese Verbindung durch Erhitzen mit kohlensauren Alkalien nicht zersetzt. Leicht dagegen geht die Zersetzung durch kaustische Alkalien vor sich. Beim Digeriren mit Natronlauge schied sich grünes Chromoxyd ab und auf der Flüssigkeit, dem Natronsalz der Säure, schwamm ein Oel von eigenthümlich aromatischem Geruch. Es wurde von dem Chromoxyd und dem Oele abfiltrit und im Filtrat die Säure als dicker, aufgequollener Niederschlag gefällt, der aus verdünntem Alkohol mit Leichtigkeit in Form schöner, atlasglänzender Blättchen krystallisirt erhalten werden konnte, die den Schmelzpunkt 194° zeigten. Um die Identität mit der Parabenzoylbenzoesäure noch weiter festzustellen, wurde die Gesammtmenge der gebildeten Säure in das Bariumsalz übergeführt. Dasselbe krystallisirte in ganz denselben baum- oder

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, IV., 509.

**) Ebendaselbst.

büschelförmigen Nadeln, wie sie an derselben Stelle beschrieben sind.

Das auf dem Filter zurückgebliebene Oel wurde mit Alkohol weggewaschen und durch Wasser gefällt. Das Oel besass den eigenthümlichen Geruch des Paraphenylketons; als solches erwies es sich auch zweifellos, indem es, mit einem Stäubchen festen Ketons berührt, sofort krystallinisch erstarrte und nun aus Petroleumäther umkrystallisirt werden konnte. Es schied sich aus diesem Lösungsmittel in ausgezeichnet schönen, prismatischen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 57° lag.

Die Oxydation war demgemäss nach folgendem Schema verlaufen.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH.COOH \\ | \\ C_6H_4CH_3 \\ \text{Phenyltolylessigsäure} \end{array} + 2O = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_4CH_3 \\ \text{Phenyltolylketon} \end{array} + CO_2 + H_2O$$

und

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_4CH_3 \\ \text{Phenyltolylketon} \end{array} + 3O = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_4COOH \\ \text{Benzoylbenzoesäure} \end{array} + H_2O$$

woraus ersichtlich, dass das Keton nur als intermediäres Product auftritt.

Oxydation durch verdünnte Salpetersäure.

Da verdünnte Salpetersäure als Oxydationsmittel häufig eine andere Wirkung ausübt, als die Chromsäuremischung, so erschien es mir nicht überflüssig, die Einwirkung auch dieses Mittels kennen zu lernen. Zu dem Zwecke wurden 1,5 Gr. Säure mit 40 Gr. roher Salpetersäure und 120 Gr. Wasser 6—7

Stunden lang gekocht. Es zeigte sich jedoch, dass nach dieser Zeit nur wenig Keton gebildet war, während der grösste Theil der Säure keine Veränderung erlitten hatte. Es wurde desshalb ein neuer Antheil Säure 20 Stunden der Einwirkung desselben Gemisches ausgesetzt. Allein auch diese längere Zeitdauer hatte keinen anderen Erfolg, als den, die Menge des Tolylphenylketons um ein Geringes zu vermehren.

Verarbeitung der harzigen und flüssigen Producte.

Man wird sich erinnern, dass bei der Ueberführung des Reactionsproductes in das Barium und Calciumsalz stets beträchtliche Mengen eines tiefer gefärbten, harzartigen Körpers ungelöst geblieben waren. Diese Rückstände wurden in kohlensaurem Natron gelöst und zurückgestellt. Von den verschiedenen Salzdarstellungen war allmälig eine so erhebliche Menge in einem Kolben zusammengekommen, dass eine genauere Untersuchung damit vorgenommen werden konnte. Zu dem Zwecke wurde die tief gefärbte alkalische Lösung der Harze, nach Abstumpfung des überschüssigen Alkalis, längere Zeit mit Thierkohle gekocht. Durch diese Behandlung wurde ein nahezu farbloses Filtrat erzielt, aus welchem die Säure auf Zusatz von Salzsäure harzig niedergeschlagen wurde. Sie wurde in Alkohol gelöst und zu der Lösung so viel Wasser gefügt, dass die entstandene Trübung eben noch beim Umschütteln verschwand. Es trat alsbald Ausscheidung eines festen Körpers in erheblicher Menge ein, der sich bei näherer Prüfung als Phenyltolylessigsäure erwies. Beim allmäligen Verdunsten des Alkohols erfolgte dann die Ausscheidung eines ölförmigen Körpers, in derselben Weise, wie ich

sie stets beim Krystallisiren des gereinigten Reactionsproductes beobachtet hatte. Die Natur des Harzes war somit festgestellt, es waren aliquote Theile des Reactionsproductes, die eben ihrer Unreinheit wegen nur schwieriger in ein Salz übergeführt werden konnten.

Es erübrigt nun noch, über das Wesen und die weitere Behandlung der flüssigen Producte die nöthigen Mittheilungen zu machen.

Wie bereits oben und eben wieder erwähnt wurde, schieden sich aus den alkoholischen Lösungen des Reactionsproductes beim successiven Verdunsten des Alkohols über einer Krystallkruste von fester Phenyltolylessigsäure ölige Massen aus. Dieselben waren in einem Gefässe gesammelt und längere Zeit sich selbst überlassen worden. Es war indessen noch eine Ausscheidung von fester Säure erfolgt, von welcher das Oel durch Absaugen mit Hülfe einer Bunsen'schen Wasserluftpumpe getrennt wurde. Aber auch jetzt wieder krystallisirte bei längerem Stehen feste Säure aus. Da jedoch zu diesen Ausscheidungen längere Zeiträume erforderlich waren und auch durchaus nicht anzunehmen war, dass die ganze Masse aus Phenyltolylessigsäure bestehe, die durch irgend einen unbekannten Umstand in flüssigem Zustande erhalten werde, versuchte ich eine Trennung der etwa vorhandenen Säuren durch ein krystallisirbares Salz zu erreichen. Auch hier erwies sich das Kalksalz als das geeignetste. Die ölige Flüssigkeit wurde zunächst in viel Wasser mit kohlensaurem Kalk gekocht. Es blieb jedoch der grösste Theil der Säure unzersetzt, indem theils in der Schale selbst harzartige Massen zurückblieben und im Filtrat beim Erkalten Oeltröpfchen sich ausschieden. Nach Entfernung derselben und Eindampfen des Filtrates wurde, da keine weitere Ausscheidung erfolgte, die Lösung mit Salzsäure versetzt. Es erfolgte ein voluminöser weisser Niederschlag, der sich durch Geruch und Schmelzpunkt als Alphatoluylsäure kennzeichnete. Durch diese Behandlung

war also letztere Verunreinigung entfernt. — Es wurde alsdann das beim Kochen mit kohlensaurem Kalk in wässriger Lösung ungelöst gebliebene Harz und Oel in Alkohol gelöst und lange Zeit mit Calciumcarbonat gekocht. Im Filtrat wurden durch vorsichtigen Wasserzusatz krystallinische Krusten von Kalksalz gefällt, die Mutterlauge in ein anderes Becherglas gegossen und ebenso behandelt, und diese Behandlung 4—5mal fortgesetzt. Nachdem sich in der Mutterlauge auf Wasserzusatz nur noch Oel ausschied, wurde eine Probe der Lauge auf einem Uhrglase verdunstet. Es hinterblieben Oeltropfen, die saure Reaction zeigten. Bei einem Versuche, dieselben durch Ammoniak in Lösung zu bringen, entstand jedoch ein fester Niederschlag. Diese eigenthümliche Erscheinung interpretirte ich durch die Annahme, es bestehe der Niederschlag aus Kalksalz, das durch die frei vorhandene Säure an der festen Ausscheidung behindert werde. Und in der That, als ich hierauf die ganze Mutterlauge mit NH_3 versetzte und Wasser zufügte, schied sich in grosser Menge ein Niederschlag aus, der beim Umkrystallisiren in denselben verfilzten Nadeln erschien, wie das Kalksalz und desshalb auch mit demselben vereinigt wurde. — Durch später erkannte Thatsachen sah ich mich indessen genöthigt, meine Ansicht über diesen Niederschlag zu ändern. Nachdem nämlich sämmtliche Kalksalze zersetzt worden waren und die ölförmige Säure, die schon feste Säure auszuscheiden begann, sammt dieser letzteren in Alkohol gelöst wurde, entstand unter denselben Bedingungen derselbe Niederschlag. Die Möglichkeit eines Kalksalzes war jetzt ausgeschlossen; ich half mir desshalb durch Annahme eines schwer löslichen Ammoniaksalzes. Eine Prüfung des Niederschlags auf Ammoniak bewies jedoch die Abwesenheit dieser Base. Es blieb mir nun kaum eine andere Erklärung für diese eigenthümliche Erscheinung übrig, als die, dass eine Zinkverbindung, trotz der vielfachen, mit dem Producte vorgenommenen Umsetzungen sich unzersetzt durch die verschiedenen

Operationen hindurch erhalten habe, und durch Ammoniakzusatz nachträglich gefällt werde. Ehe ich jedoch eine genaue Prüfung des Niederschlages vornahm, versuchte ich eine Umkrystallisation desselben aus Alkohol. Allein es schieden sich am Boden des Gefässes kleine Mengen eines gegen Basen indifferenten Oeles ab, während die überstehende Mutterlauge nach dem Abgiessen und Fällen nur feste Säure abschied. Es ist mir auf diese Weise nicht gelungen, über die Natur des Niederschlages das Nöthige zu ermitteln; ein Umstand, der um so mehr zu bedauern ist, als der diesen Niederschlag bewirkende Körper vielleicht ein intermediäres Product der Reaction ist und eine Ermittlung seiner Zusammensetzung vielleicht auf die stattfindenden Vorgänge interessante Streiflichter geworfen hätte.

Das Calciumsalz selbst zeigte ein merkwürdig übereinstimmendes Verhalten mit dem der festen Säure. Es wurde in denselben verfilzten Nadeln erhalten, besass freilich eine grössere Löslichkeit, die ich indessen auf kleine Verunreinigungen schob. Nachdem 5 einzelne Krystallisationen einzeln zersetzt worden und aus jeder Lösung der Säuren in Alkohol feste Ausscheidungen erhalten wurden, unterwarf ich, um endlich über die Natur der zugehörigen Säuren ins Klare zu kommen, einen Theil der Kalksalze der Oxydation mit der Chromsäuremischung. Es wurden durch denselben zunächst erhalten geringe Mengen eines in Natronlauge unlöslichen Oeles, das zwar den Geruch von Paraphenyltolylketon besass, auf Zusatz von festem Keton jedoch nicht erstarrte. Aus der Natronlauge fiel auf Zusatz von Salzsäure eine beträchtliche Menge einer festen Säure nieder, die, aus Alkohol umkrystallisirt, die Formen und den Schmelzpunkt der Parabenzoylbenzoësäure zeigte. Um mich jedoch zu vergewissern, ob die ganze Masse aus dieser Säure bestehe, führte ich dieselbe in das Bariumsalz über; die Eigenschaft des p. Benzoylbenzoësauren Bariums, in absolutem Alkohol unlöslich zu sein, gab ein gutes Mittel an die Hand, eine Trennung

desselben von etwa noch vorhandenem Bariumsalze einer anderen Säure zu erreichen. In der That löste sich, als nach Entfernung einer ersten Krystallisation, die aus reinem p. Benz. benz. Barium bestand, die Mutterlauge zur Trockne verdampft worden war, ein Theil des rückständig gebliebenen Salzes in abs. Alkohol auf. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein harziger Rückstand, der in Wasser gelöst und gefällt, geringe Mengen einer ölförmigen Säure ausschied, die auch nach längerem Stehen nicht fest erhalten werden konnte, so dass über die Natur des Körpers nicht das Geringste zu ermitteln war.

Die Oydation hatte also mit Sicherheit nur das erwiesen, dass die grössere Menge des Salzes aus Calciumsalz der festen p. Phenyltolylessigsäure bestehe, dass aber ein geringer Theil desselben von einer Säure anderer Zusammensetzung möglicherweise herrühre. Die ölförmige Säure musste das ihr zugehörige Oxydationsproduct sein.

Auf diese Beobachtung hin versuchte ich, da nach den bisherigen Erfahrungen eine Trennung dieser beiden Säuren durch das Calciumsalz nicht oder nur sehr schwer erreicht werden konnte, mit Hülfe des Kaliumsalzes zum Ziele zu gelangen. Dieses Salz zeigt so charakteristische Formen, dass eine Isolirung beider Säuren durch Ueberführen in dasselbe, wie ich glaubte, leicht ermöglicht werden konnte. Allein auch diese Hoffnung erwies sich als trügerisch, indem das aus der ölförmigen Säure dargestellte Kaliumsalz kein Krystallisationsvermögen besass und sich beim längeren Stehen über Schwefelsaure harzig abschied. Es musste nun wieder zum Kalksalze gegriffen werden. Indessen so oft auch die verschiedensten Krystallisationen desselben zersetzt wurden, immer wieder schieden sich nach einigem Stehen schöne Krystalle von fester Phenyltolylessigsäure ab. So war ich denn endlich zu der Annahme genöthigt, dass ein Theil der Säure bei der Bildung durch irgend eine Ursache, wahrscheinlich durch die längere Einwirkung höherer Temperatur

in einen andern physikalischen Zustand versetzt worden sei, aus welchem sie nur schwierig durch öftere Umwandlung in Salze wieder herausgebracht werden könne. In dieser Ansicht wurde ich noch bestärkt durch eine Calciumbestimmung, die ich mit einer reineren Krystallisation des Kalksalzes vornahm. Sie ergab genau mit dem Kalksalze der festen Säure übereinstimmende Procente, sowohl für den Krystallwasser-, als auch den Calciumgehalt. Obige Annahme wurde zur Gewissheit erhoben durch die später gemachte Beobachtung, dass die geringe Menge ölförmigen Productes, das bei der Oxydation erhalten worden war, allmälig fast ganz zu fester Säure erstarrte, deren Schmelzpunkt mit dem der Phenyltolylessigsäure übereinstimmte. Es war also nur ölförmige Säure, welche sich der Oxydation entzogen hatte.

Immerhin war es noch möglich, dass in den letzten Mutterlaugen der verschiedenen Calciumsalz-Krystallisationen grössere Mengen einer Säure von anderer Zusammensetzung sich angesammelt hatten. Um auch über diesen Punkt Gewissheit zu erlangen, wurde die aus ihnen abgeschiedene ölige Säure der Oxydation unterworfen.

Dieselbe lieferte in der That neben Para-Benzoylbenzoësäure der Hauptmasse nach, noch Ortho-Benzoylbenzoësäure. Sie wurde in relativ beträchtlichen Mengen in gefiederten, von der Oberfläche der Lösung anwachsenden breiten Nadeln erhalten, welche bei 88° zu einer zähen, nach einigen Tagen jedoch krystallinisch erstarrenden Masse schmolzen, deren Schmelzpunkt alsdann bei 128° lag. Durch diese physikalischen Eigenschaften ist die Identität des Körpers mit der von Zincke und Plaskuda*) dargestellten und charakterisirten Ortho-Benzoylbenzoësäure erwiesen.

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, VI. 906.

Inzwischen waren die flüssigen Producte, nachdem auch nach längerem Stehen keine Ausscheidung mehr erfolgte, in das Calciumsalz verwandelt, und ein Theil desselben analysirt worden. Der Gehalt an Metall stimmte genau mit dem für die feste Paraphenyltoluylessigsäure berechneten überein: 7,94 % Ca.

Es konnte desshalb, falls die öligen Producte nicht einem chemischen Individuum zugehörten, nur das Vorhandensein mit der Para-Säure isomerer Phenyltolylessigsäuren in Frage komme, die, an und für sich flüssig, eine Ausscheidung der festen Para-Säure verhinderten. Zur Entscheidung dieser Frage musste, da bei der auffallenden Isotropie der zugehörigen Salze eine Trennung durchaus nicht erreicht werden konnte, wiederum zur Oxydation geschritten werden. Dieselbe ergab das Folgende. Die durch Digeriren der gebildeten festen Verbindung (von Chromoxyd und den Oxydationsproducten) mit Natronlauge erhaltene Säure erwies sich als Parabenzoylbenzoësäure. In dem alkoholischen Auszuge des auf dem Filter rückständigen Chromoxyds schieden sich schöne, büschelförmig gruppirte Nadeln ab, die bei 274° schmolzen und demnach als Anthrachinon anzusprechen sind. Das Auftreten dieses Körpers findet seine Erklärung durch Abspaltung von H_2O von dem Molecül der Benzoylbenzoësaure und lieferte, da das Anthrachinon der Orthoreihe angehört, den Beweis, dass auch in diesen flüssigen Producten eine Ortho-Phenyltolylessigsäure vorhanden sei.

Schluss.

Das Resultat der Einwirkung von Bromphenylessigsäure auf Toluol bei Gegenwart von Zinkstaub ist demnach kurz folgendes:

Als Hauptproduct wird eine gut krystallisirende Phenyltolylessigsäure gebildet, welche der Parareihe angehört. In der unkrystallisirbaren Mutterlauge sind isomere Säuren enthalten, von denen mit Sicherheit jedoch nur die Ortho-Säure durch die Oxydation der öligen Lauge nachgewiesen werden konnte. Das Vorhandensein der Iso-Phenyltolylessigsäure und der Eingangs erwähnten Dicarbonsäure ist jedoch keineswegs ausgeschlossen, indem bei den einzelnen Oxydationsversuchen in geringer Menge Körper auftraten, über deren Identität Gewissheit nicht zu erlangen war.